

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-190055

(43)Date of publication of application : 22.11.1982

(51)Int.Cl.

C09C 3/10
// C08K 9/04

(21)Application number : 56-074527

(71)Applicant : ADEKA ARGUS CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.1981

(72)Inventor : TOMINAGA NOBUHIDE

(54) PRODUCTION OF COATED FILLER

(57)Abstract:

PURPOSE: A modified polyolefin resin is dissolved in an organic solvent and subjected to phase separation in the presence of a filler to produce the titled coated filler showing high dispersibility, fluidity and moldability and giving moldings free from hitening and reduction in impact strength.

CONSTITUTION: for example, a modified polyolefin or modified rubber, which has been modified with 0.005W5pts.wt. of organic peroxide such as peroxydiacyl and 0.01W30pts. of a comound bearing a double bond such as mono(acryloxyloxypropyl)phthalate, is dissolved in an organic solvent such as trichlene. Then, a filler such as wood flour or clay is added to the solution and phase separation is caused by adding a poor or non-solvent, preferably a solvent soluble in water such as acetone to give the objective filler

EFFECT: The resultant filler is added to synthetic resins of various kinds to improve resistance of moldings to heat, weathering, water, chemical and cracking.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—190055

⑤ Int. Cl.³
C 09 C 3/10
// C 08 K 9/04

識別記号
CAM

庁内整理番号
7102—4 J
6911—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 被覆充填剤の製造方法

⑯ 特 願 昭56—74527
⑰ 出 願 昭56(1981)5月18日
⑱ 発 明 者 富永信秀

浦和市白幡5丁目2番13号アデ

カ・アーガス化学株式会社内

⑲ 出 願 人 アデカ・アーガス化学株式会社
東京都荒川区東尾久8丁目4番
1号

⑳ 代 理 人 弁理士 天野泉

明 細 書

1. 発明の名称

被覆充填剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

変性ポリオレフィン樹脂又は変性ゴムを有機溶媒に溶解し、次いで充填剤の存在下で相分離させることを特徴とする変性ポリオレフィン樹脂又は変性ゴム被覆充填剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は被覆充填剤の製造方法に関する。更に詳しくは、変性ポリオレフィン樹脂又は変性ゴムを有機溶媒に溶解し、次いで充填剤の存在下で相分離させることを特徴とする変性ポリオレフィン樹脂又は変性ゴム被覆充填剤の製造方法に関するものである。

一般に充填剤は合成樹脂の容積増加をオ1の目的とし、加工性の改良、補強、表面特性、電気特性、耐熱性、耐候性、難燃性、隠蔽性等の付与を目的として使用されている。従つて、充填剤は混練時における良好な分散性が必須条件

であり、更に良好な加工性を有し、樹脂の特性低下がなく、白化現象、クラック現象を起さない等の性質が必要である。

しかるに、従来の充填剤においては概して分散性が悪く、樹脂に配合した際にいわゆる「まきこ」になる等の不利益を生じたり、また成形品の耐衝撃性低下、白化現象等の物性低下をもたらす如き欠点を有していた。

かかる欠点を克服するために、従来より充填剤の表面を界面活性剤、リグニン、シランカップリング剤、高級脂肪酸又はその金属塩等で処理又は被覆する方法が知られていたが、これらの方法は若干分散性を改良させるのみで、諸物性の低下は全く改善され得なかつた。また、近年、アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸等の重合性有機酸で金属系充填剤を反応被覆する方法、あるいはエチレン、プロピレン等のオレフィン類で重合被覆する方法、リン酸エステル、パラフィン類、高級アルコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドで表面処理する方法が、また

ポリテトラフルオロエチレンにより被覆する方法、エポキシ、フェノール、メラミン、シリコン等の熱硬化性樹脂により表面被覆する方法が提唱された。

しかしながら、上記方法も分散性に関してはある程度の改良がなされているが、逆に流動性、加工性に問題が生じたり、引張強度、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性等の諸物性の低下に関しては何等の改善もなされておらず、十分に業界を満足させるものではない。

本発明者等は上記の現状に鑑み長年鋭意研究を重ねた結果、分散性の極めて良好な、且つ流動性、加工性の良好な、引張り、白化現象、耐衝撃性等の諸物性及び耐熱性、耐候性、耐水性、耐薬品性、耐クラック性の改良された被覆充填剤の製造方法を開発することに成功し、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は変性ポリオレフィン樹脂又は変性ゴム被覆充填剤を製造するに際して、変性ポリオレフィン樹脂又は変性ゴムを有機溶媒に

溶解し、次いで充填剤の存在下で相分離させることを特徴とする変性ポリオレフィン樹脂又は変性ゴム被覆充填剤の製造方法を提供するものであり、更には該被覆充填剤を合成樹脂に配合して成る変性した特性を有する合成樹脂組成物を提供するものである。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明に使用する充填剤としては無機又は有機の各種の充填剤がその目的に応じて使用され得る。具体的に例示するならば、無機系充填剤としてはクレー（カオリンクレー、ソフトクレー、ハードクレー、焼成クレー、ロウ石クレー）、タルク（滑石、フレンチチョーク）、アスベスト（クリソタイル、クロシドライト、アンモナイト、アンソフェライト、トレモライト、アクチノライト）、マイカ、ベントナイト、セリサイト、セオライト、アタパルジサイト、蛭石粉、スレート粉、長石粉、ケイ灰石、ブラスアース、トリポリ石、蛭石、含水又は無水の沈降性ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等で代

表されるケイ酸塩、シリカ（石英粉、ケイ酸土、ケイ石粉、ヒドロゲル、エアロゲル）、酸化アルミ（含水又は無水）、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛等の酸化物、炭酸カルシウム（重質炭カル、軽質炭カル、膠質炭カル又は沈降製炭カル、胡粉、チョーク、ウィツテング、アラレ石）、炭酸マグネシウム（沈降製、含水及び無水）等の炭酸塩、硫酸バリウム（バライト粉）、沈降製硫酸バリウム、硫酸カルシウム（石コウ、軟石コウ又は沈降製）、ブランフィクス等の硫酸塩、ライム（水酸化アルミ）、水酸化マグネシウム等の水酸化物、ホウ酸亜鉛、ホウ酸バリウム、ホウ酸鉛、ホウ酸マグネシウム等のホウ酸塩、カーボンブラック（フアーネス、チャンネル、ランプ、サーマル、アセチレン）、グラファイト、炭素繊維、炭素球、無煙炭粉等の炭素原子から成る物、銅、アルミニウム、ブロンズ、鉛、亜鉛、スチール等の金属の粉末、繊維、ホイスキーあるいはワイヤー、又は繊維状、球状、発泡、フ

ライアツシユ球、シラスバルーン等のガラス物質、バリウムフェライト、マグネタイト、二硫化モリブデン、チタン酸カリ等が挙げられる。

また有機系充填剤としては、木粉、果実（クルミ、ピーナツツ、ヤシ実）、澱粉、コルク粉、テフロン等の合成樹脂粉末を挙げることができる。

上記充填剤は各種の形状をもつてよく、具体的には、球状、立方状、板状、柱状、六角板状、紡錘状、針状、繊維状、鱗片状等があり、勿論不定形でも良い。

また、充填剤粒子の大きさは特に制限されるものではないが、好ましくは0.01～500ミクロン程度であり、目的に応じて適宜選択できる。

本発明におけるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン樹脂（HDPE、LDPE、L-LDPE）、ポリプロピレン樹脂、ポリブテン樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂等を挙

げることができる。また、ゴムとしては天然ゴム及び各種の合成ゴムを使用することができ、合成ゴムの例としては、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、ケイ素ゴム、フッ素ゴム等を挙げることができる。特にエチレン-プロピレンゴムが好ましく、またこれに3成分としてエチリデンノルボネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等のジエン化合物を加えた3元共重合体も好適に使用できる。

また、該ポリオレフィン樹脂又はゴム類の変性は、ここに有機過酸化物及び少なくとも1の二重結合を有する化合物、更には必要に応じてポリオレフィン樹脂を添加し、例えば押出加工、ロール加工等の公知の方法で反応させることにより容易に達成することができる。

有機過酸化物としては、各種の過酸化物が使

用でき、過酸化ジアシル類、過酸エステル類及び過酸化ジアルキル類が特に有効である。具体的な例としては、過酸化アセチル、過酸化デカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化p-クロロベンゾイル、過酸化2,4-ジクロロベンゾイル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル、アセチルシクロヘキサンスルホニルベルオキシド、過イソ酪酸t-ブチル、過ヒバリン酸t-ブチル、過2-エチルヘキサン酸t-ブチル、過酸化ジt-ブチル、過酸化t-ブチルクミル、過酸化ジクミル、等をあげることができる。

前記化合物は単独で使用できることは勿論であるが、目的に応じて混合使用しても良い結果が得られる。

反応温度は一般には60~200℃の温度範囲が好適であるが、実際には使用する有機過酸化物の種類、又はその半減期により変化するものである。

使用量は0.005~5重量部が好適に使用で

きる。

また、少なくとも1の二重結合を有する化合物としては、二塩基酸モノエステル化合物が好ましく、具体的にはフタル酸モノ(アクリロイルオキシプロピル)、フタル酸モノ(メタクリロイルオキシエチル)、フタル酸モノ(アクリロイルオキシエチル)、しゅう酸モノ(メタクリロイルオキシエチル)、マロン酸(メタクリロイルオキシエチル)、こはく酸モノ(メタクリロイルオキシエチル)、こはく酸モノ(メタクリロイルオキシプロピル)、酒石酸モノ(メタクリロイルオキシエチル)、マレイン酸モノ(メタクリロイルオキシエチル)、ヘキサヒドロフタル酸モノ(メタクリロイルオキシエチル)、メチルテトラヒドロフタル酸モノ(メタクリロイルオキシエチル)、こはく酸モノ(アクリロイルオキシエチル)、イソフタル酸モノ(クロトノイルオキシエチル)、テレフタル酸モノ(チグロイルオキシエチル)、アジピン酸モノ(β-メチルクロトノイルオキシエチル)、フ

タル酸モノビニル、マレイン酸モノビニル、マロン酸モノビニル、イタコン酸モノアリル、こはく酸モノアリル、ヘキサヒドロフタル酸モノアリル、グルタル酸モノクロチル、チオジプロピオン酸モノクロチル等があげられる。

更には、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエトキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレート、メタクリルアミド、メタクリル-N, N-ジメチルアミド、メタクリル-N-エチルアミド、ジメタクリロイルオキシエチルホスフエート、モノメタクリロイルオキシエチルホスフエート、ジアクリロイルオキシエチルホスフエート等も好適に使用できる。

該化合物の使用量は0.01~30重量部が好ましい。

また、変性に使用されるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン-プロピレ

ン共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂等を使用目的に応じて使用することができ、この使用量は0.1~100重量部が好ましい。

次に本発明における有機溶媒としては上記変性ポリオレフィン樹脂又は変性ゴムを溶解させるものであれば良く、トリクレン、パークレン等の塩素系溶媒、キシレン、トルエン等の芳香族系溶媒が好適に使用できる。

本発明における相分離は、例えば温度変化又は温度変化を利用する方法、変性物の食溶媒又は非溶媒を加える方法等により達成することができる。特に変性物の食溶媒又は非溶媒を加える方法が好ましく、該溶媒としてはアセトン、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の水溶性溶媒を例示できる。

また、相分離の際に存在させる充填剤は、変性物を溶解させる際に加えても良く、また変性物の溶解後に加えても良い。

ビレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルなどの含ハロゲン合成樹脂、ポリスチレン、ポリキシリレン、ポリフェニレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレンと他の単量体（例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリルなど）との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合

上記変性物の使用量は前記充填剤の種類、粒子の大きさ、形状に大きく依存するため一概にその範囲を決定できないが、本発明者等の検討結果によれば、特に充填剤100重量部に対して0.1~200重量部が好ましい。これ以下では良好な被覆効果が得られず、またこれ以上では被覆量に見合う効果が得られないことによる。

本発明に係る被覆充填剤は合成樹脂に配合することにより、優れた特性を付与することができる。かかる合成樹脂としては熱可塑性樹脂があり、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテン、などのオレフィン重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロ

ピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルなどの含ハロゲン合成樹脂、ポリスチレン、ポリキシリレン、ポリフェニレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレンと他の単量体（例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリルなど）との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合

また熱硬化性樹脂も良好に使用でき、これらには例えばフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂等がある。

更には、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBRラバー）などのゴム類又はこれらと樹脂とのブレンド物でも良い。

また、過酸化物あるいは放射線等によつて架

橋させた架橋ポリエチレン等の架橋合成樹脂及び発泡剤によつて発泡させた発泡ポリスチレン等の発泡合成樹脂も包含される。

以下実施例及び使用例をもつて本発明を更に説明する。しかしながら本発明は以下の実施例、使用例により何等制限をうけるものではない。

実施例 1.

エチレン-プロピレンゴム (エスブレン 301、住友化学社製) 70 重量部及びポリエチレン樹脂 (ハイデンス 1150、日産化学工業社製) 30 重量部を 180℃、20 rpm の条件で押出機により 2 回押出混練した。これに変性剤としてマレイン酸モノ (メタクロイルオキシエチル) 0.5 重量部及びジクミルパーオキサイド 0.05 重量部を加え、同条件で押出混練を 1 回行ないポリエチレンで変性された変性ゴムを作製した。

この変性ゴム 5 g を約 500 ml のトリクレンに加え、約 80℃ で攪拌して完全に溶解する。ここに充填剤として水酸化アルミニウム (ハイジライト H-31) 100 g を加え、同温度で

良く攪拌する。次に攪拌しながら 30℃ まで冷却を行ない、充填剤の表面で相分離を起させる。更にアセトンを加えることにより、相分離を完全に行なわせる。生成した被覆充填剤は、別し乾燥して本発明の変性ゴム被覆水酸化アルミニウム充填剤 (被覆充填剤 I) を得た。

同様な操作により、オ 1 表の被覆充填剤 II-V を製造した。

オ 1 表

№	充 填 剤	ゴ ム 成 分	変 性 剤
II	タルク (5.5 μ)	エチレン、プロピレンラバー*	マレイン酸モノ (メタクロイルオキシエチル)
III	タルク (5.5 μ)	エチレン、プロピレンラバー	フタル酸モノ (メタクロイルオキシエチル)
IV	タルク (5.5 μ)	スチレン、ブタジエンラバー	マレイン酸モノ (メタクロイルオキシエチル)
V	炭カル (1.2~1.7 μ)	エチレン、プロピレンラバー*	マレイン酸モノ (メタクロイルオキシエチル)
VI	炭カル (1.2~1.7 μ)	イソブレンゴム	コハク酸モノ (アクリロイルオキシエチル)
VII	カオリンクレー	エチレン、プロピレンラバー*	フタル酸モノ (アクリロイルオキシエチル)
VIII	アスベスト	エチレン、プロピレンラバー	マレイン酸モノ (メタクロイルオキシエチル)
IX	ホウ酸亜鉛	エチレン、プロピレンラバー	マレイン酸モノ (メタクロイルオキシエチル)
X	ホウ酸亜鉛	スチレン、ブタジエンラバー	マレイン酸モノ (メタクロイルオキシエチル)
XI	ホウ酸亜鉛	スチレン、ブタジエンラバー	フタル酸モノビニル

* エスブレン 301

実施例 2.

ポリプロピレン樹脂 (Profax 6501 ハーキュレス社製) 100 重量部、マレイン酸モノ (メタクロイルオキシエチル) 1.0 重量部及びジクミルパーオキサイド 0.03 重量部を 180℃ で 1 分間ロール混練を行ない変性ポリプロピレン樹脂を作成した。

以下実施例 1 と同様にしてオ 2 表の変性被覆充填剤 XI~XII を製造した。

オ 2 表

№	充 填 剤
XI	タルク (5.5 μ, 板状)
XII	カーボンブラック (ファーマス)

オ 3 表

使用例 1.

次に示す配合から成るエポキシ樹脂組成物を混合し真空脱泡する。これをワッシャーのはいつたアルミ箔製のカップに注ぎ、これを先ず70℃、1時間予備加熱し、次いで120℃×2時間及び150℃×2時間の加熱条件で硬化させて、ワッシャーの埋め込まれたエポキシ樹脂硬化物とした。この硬化物を用いて、80℃×30分及び-30℃急冷のヒートサイクルを繰り返し行ないクラックの発生状況を調べた。結果を次のオ3表に示す。

試験例	充 填 剤	クラック発生 ヒートサイクル回数
比較例		
3-1	未処理水酸化アルミニウム	10
3-2	ステアリン酸処理水酸化アルミニウム	8
使用例		
3-1	被覆充填剤Ⅰ	30以上

〔 配 合 〕

EP-13*	100重量部
ヘキサヒドロフタル酸無水物	70
ジメチルアミノメチルフェノール	0.5
充 填 剤 (オ3表)	100

* ビスフェノールAジグリシジルエーテル型
エポキシ樹脂 (アデカ・アエガス社製)

使用例 2.

下記配合物をロール加工して厚さ1mmの試験用シートを作製した。このシートを用いて175℃及び190℃のギヤーオープン耐熱試験を行ない、黒化までの時間(分)を測定した。得られた結果をオ4表に示す。

オ 4 表

〔 配 合 〕

ポリ塩化ビニル樹脂 Geon 103EP	100重量部
DOP	30
トリベース	10
ステアリン酸鉛	0.3
充 填 剤 (オ4表)	5.0

試験例	充 填 剤	黒化時間 (分)		* 難燃性
		175℃	190℃	
比較例				
4-1	未処理ホウ酸亜鉛	90	30	良好
4-2	エポキシ化ポリブタジエン処理ホウ酸亜鉛	105	30	良好
使用例				
4-1	被覆充填剤Ⅱ	>120	>120	良好

* JIS K-7201 の燃焼試験によって評価したものである。

使用例 3.

下記配合物を250℃×20rpmの条件で押出混練、250℃で射出成形を行ない試験用樹脂組成物を得た。この試料を用いて、抗張力、伸び及びIzod衝撃値を測定した。得られた値を次の才5表に示す。

〔 配 合 〕

ポリプロピレン樹脂 (Profax 6501) 70重量部

充 填 剤 (才5表) 30

Irganox 1010 *1 0.1

DSTDP *2 0.2

ステアリン酸カルシウム 0.2

但し *1 : チバガイギー社製フェノール系抗酸化剤

*2 : ジステアリルチオジプロピオネート

試験 名	充 填 剤	抗張力	伸 び	Izod
		(Kg/cm ²)	(%)	(Kg·cm/cm ²)
比較例				
5-1	未処理タルク	380	18	2.97
使用例				
5-1	被覆充填剤 II	380	80	3.91
5-2	被覆充填剤 XII	380	75	3.50